

学位論文の要旨

氏名

王 衛東

学位論文題目

有機結晶を反応場とする光環状付加反応の研究

光環状付加反応は励起状態の分子の反応であり、反応理論上および天然物合成などのキー反応として極めて重要な反応の1つとなっている。結晶中での反応は溶液反応とは異なり、分子が三次元的に規則正しく配列すれば、反応分子が束縛された環境内で反応するために、固相光反応は高選択的な分子変換を可能にすることが期待される。現在では数多くの固相光反応の研究が行われているが、これまでに報告された成功例としては、分子内反応や同一分子内での反応、または類似骨格の二分子間での反応が大部分であり、異種二分子間での環状付加反応はほとんど報告されていない。

本論文では、溶液反応で多様な付加反応が進行し、固相反応ではマレイミドのみと高立体選択的な付加体を与えている2-ピロン類を主に用い、静電相互作用、分子間水素結合および $\pi\cdot\pi$ スタッキングなどの分子間相互作用を考慮して主にカルボニル化合物との多くの分子の組み合わせでの固相光反応を検討し、新規な合成反応系の開拓と固相光反応の反応性の分子軌道法等を用いた一般化に関する研究成果について述べる。

第1章では固相光反応の背景および近年の報告例についてまとめ、本研究の目的および固相光反応に対する位置づけを述べた。

第2章では、4位に異なる置換基を導入した2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について述べた。固相光反応では付加位置および配向選択的にオキセタン型[2+2]付加体のみが生成した。その構造はX線結晶構造解析により決定した。置換基のベンゼン環に極性基をもつ2-ピロン類の固相光反応ではオキセタン型[2+2]付加体は得られなかった。付加体を与えた両基質間には、IR分析から弱い水素結合の存在が示唆された。一方、溶液光反応では2-ピロンの二量化により、オキセタンの生成が抑制され、固相反応との反応性に相違が見られた。この反応系では、まず固相で基底状態での二分子間の弱い水素結合による配列と極性効果による規則正しい分子パッキングが形成され、そのパッキングでは2-ピロンの5,6位とベンゾフェノンのカルボニル基が接近していることがわかった。反応機構は消光実験と分子軌道法を用いて解析され、ベンゾフェノンの励起三重項を経て進行することが明らかになった。

第3章では、メチレン鎖 ($n=2\sim 6$) を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について述べた。固相光反応ではジ-2-ピロンの5,6位と5',6'位にベンゾフェノンが二分子付加したオキセタン型[2+2]付加体が生成した。付加体の構造はX線結晶構造解析により決定した。奇数のメチレン鎖をもつジ-2-ピロンの反応性は、偶数のメチレン鎖をもつジ-2-ピロンより高く、この系の反応性は結晶中での2-ピロン類の立体配置に依存することがわかった。第2章と同様に両基質間には弱い水素結合の存在が示唆された。一方、溶液光反応ではジ-2-ピロンの分子内[2+2]付加反応が進行し、オキセタンの生成が抑制された。固相反応との反応性の相違が明らかになり原因を解明した。

第4章では、メチレン鎖中にベンゼン環を導入し、静電相互作用、分子間水素結合に加え、芳香環によるスタッキング効果を期待して、ベンゼン環を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類との反応について検討した。固相光反応では *o*, *m*, *p* 置換ジ-2-ピロンとベンゾフェノンの組合せからオキセタン型[2+2]付加体のみが生成した。ベンゼン環を介したジ-2-ピロンの反応性は、第3章のメチレン鎖を介したジ-2-ピロンの反応より高かったことから、結晶中でのベンゼン環のスタッキングが示唆された。一方、溶液光反応では複数の生成物が得られ、固相光反応との反応性の相違が見られた。消光実験および分子軌道法の遷移状態解析により同様な反応機構が示された。

第5章では、4-ベンゾイルオキシ-2-ピロン、クマリン、および各種のオレフィンとベンゾフェノンとの固相光反応、さらに4-(4-メチルベンジルオキシ)-6-メチル-2-ピロンと各種のC=O、C=N および C=S 結合をもつ化合物との固相光反応を検討した。いずれの組合せからも異種分子間での反応は進行せず、4-ベンゾイルオキシ-2-ピロンとクマリンを用いた反応ではベンゾフェノンの三重項増感効果により二量化反応が進行した。本章で行った異種二分子の組合せにおいては、結晶中で反応が起こる分子配列になっていないことが判断された。

第6章では、2-ピロン類およびジ-2-ピロン類とベンゾフェノンなどの不飽和化合物との固相および溶液光反応に関してまとめており、今後の課題等を踏まえて総括を行った。

以上のように、2-ピロン類およびジ-2-ピロン類とベンゾフェノンとの組み合わせでは付加位置および配向選択的な固相光反応が進行し、溶液反応との反応性の相違も見られた。固相光反応が進行するためには、結晶中で静電相互作用や分子間水素結合などの基底状態での分子間相互作用により異種二分子を規則正しく配列させることが重要であることが明らかになった。

論文審査の要旨

報告番号	理工研 第267号	氏名	王 衛東
審査委員	主査	下茂 徹朗	
	副査	青柳 隆夫	吉留 俊史

学位論文題目 有機結晶を反応場とする光環状付加反応の研究

(Studies on photocycloaddition reactions of organic substrates at the organic crystal condition)

審査要旨

提出された学位論文及び論文目録等を基に学位論文審査を実施した。本論文は合成化学上重要な光環状付加反応を、有機結晶を反応場として異種二分子間の反応に関してまとめたもので、全文6章より構成されている。

第1章は序章であり、固相光反応の研究背景と本研究の目的について述べている。

第2章では、2-ピロン類とベンゾフェノン類の反応について述べている。固相光反応では付加位置および配向選択的にオキセタン型[2+2]付加体のみが生成し、その構造はX線結晶構造解析により決定した。付加体を与えた両基質間には水素結合が示唆された。溶液光反応では2-ピロンの二量化反応が優先しオキセタンの生成が抑制され、固相反応との反応性に相違が見られた。この系では、基底状態での二分子間の水素結合と極性効果による規則正しいパッキングが形成されて反応部位が接近し、ベンゾフェノンの励起三重項を経て反応が進行することを明らかにした。

第3章では、メチレン鎖を介するジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の反応について検討している。固相光反応ではジ-2-ピロンにベンゾフェノンが二分子付加したオキセタン型[2+2]付加体が生成した。奇数のメチレン鎖をもつジ-2-ピロンの反応性は、偶数のメチレン鎖をもつものより高く、この系の反応性は結晶中での2-ピロン類の立体配座に依存すると判断された。溶液光反応ではオキセタンの生成が抑制された。これらの差の原因をMOで解析している。

第4章では、メチレン鎖中にベンゼン環を導入したジ-2-ピロン類とベンゾフェノン類の反応について検討している。固相光反応では*o*, *m*, *p*-置換ジ-2-ピロン類とベンゾフェノンの組合せからオキセタン型[2+2]付加体のみが生成した。ベンゼン環を介したジ-2-ピロンの反応性は、第3章のメチレン鎖を介した場合より高かったことから、結晶中でのベンゼン環のスタッキングが示唆された。一方、溶液光反応では複数の生成物が得られたことから、固相光反応による高選択的な有機合成が可能であることを明らかにした。

第5章では、他の2-ピロン類および各種オレフィンとベンゾフェノンとの固相光反応を検討している。この系では異種分子間での反応は進行せず、一部の組合せで二量化反応が進行することが明らかになった。

第6章は本研究の結論であり、その成果が総括されている。

以上本論文は、光環状付加反応を、結晶場を利用した固相反応について検討し、高選択的な結果が達成され、その反応基質の条件と環境が明らかにされた。新しい反応系の発見と解析は合成化学上基礎的で貴重な知見を提供しており、新しい立体選択的付加反応の開発に有用と判断される。よって、審査委員会は博士(工学)の学位論文として合格と判定する。

最終試験結果の要旨

報告番号	理工研 第267号	氏名	王 衛東
審査委員	主 査	下茂 徹朗	
	副 査	青柳 隆夫	吉留 俊史

2008年2月7日(木) 10時00分から理工系総合研究棟のプレゼンテーションルームで行われた博士論文発表会において、審査委員3名を含む22名の教員及び学生の前で学位申請者王 衛東君による発表が行われた。その内容及び関連事項について質疑応答が行われた。おもな内容は以下の通りである。何れの質疑に対しても適切に対応し、満足すべき回答があった。

質問1：混晶の調製法と固相光反応性との関連について説明してほしい。

回答1：混晶は二つの方法で調製した。二成分を溶媒から再結晶し、得られた結晶を乳鉢で粉碎する方法と、二成分を単に混ぜて粉碎する方法である。光反応性は前者の方が良かった。この理由は両基質が溶解することで二成分が規則正しく配列して結晶化したため、光反応性が良くなったと考えられた。

質問2：固相光反応と溶液光反応の収率に差がでた理由はなぜか。

回答2：固相反応では二成分が分子間相互作用で規則正しく配列しているため、両者が自由な動きをしている溶液反応より収率は高くなったと考えられた。

質問3：2-ピロンの置換基のベンゼン環に、メトキシ基やニトロ基があると固相光反応が進行しないのはなぜか。

回答3：異種二分子の混晶を調製する場合、その配列には置換基の極性効果が大きく影響するため、強い極性基であるメトキシ基やニトロ基があることで二分子間の結晶中での規則正しい配列が阻害され、反応が進行しなかったと考えられた。

質問4：ベンゼン環を介したジ-2-ピロンとベンゾフェノンの反応は、メチレン鎖を介した場合より付加物の収率が向上している理由と、その原因は何か。またその原因を明らかにする証拠はあるか。

回答4：ベンゼン環を介した場合は、ベンゼン環同士のスッキング効果も加わり両基質が規則正しく配列したため収率が向上したと考えられる。反応前の混晶の単結晶X線構造解析ができなかったため、ベンゼン環がスッキングしている直接的な証拠はないが、類似系の混晶においてベンゼン環のスッキングが報告されていることから推定した。

質問5：固相光反応が天然物合成に利用された例はあるか。

回答5：これまでの文献を調査した限り、未だその報告は無い。今後利用してみたい。

質問6：固相光反応により大量合成するにはどのような方法が考えられるか。

回答6：光重合反応で行われているような、光源を固定し混晶をシート状にしてベルトコンベア式に回転させる方法だと大量合成が可能と考える。

以上の結果から、3名の審査委員は申請者が大学院博士後期課程修了者としての学力ならびに見識を有するものと認め、博士(工学)の学位を与えるに足りうる資格を有するものと認定した。